

PAT-NO: JP02000140642A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000140642 A  
TITLE: CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS  
PUBN-DATE: May 23, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TERAO, NAOHIRO	N/A
SUDA, AKIHIKO	N/A
KAMITORI, TOSHIO	N/A
SHINJO, HIROBUMI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC	N/A

APPL-NO: JP10320646

APPL-DATE: November 11, 1998

INT-CL (IPC): B01J027/185, B01D053/86

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make compatible for both of oxidation inhibition of SO<sub>2</sub> and oxidation acceleration of HC in a catalyst contg. a transition metal phosphate compound as a carrier.

SOLUTION: This catalyst is composed of a composite carrier consisting essentially of a zirconium phosphate, a titanium phosphate and a noble metal deposited on the composite carrier. As oxidation of SO<sub>2</sub> is inhibited with the zirconium phosphate, while the oxidation of HC is accelerated with the titanium

phosphate by using both of the phosphates it is possible to compatibly inhibit both of the oxidation of SO<sub>2</sub> and acceleration of the oxidation of HC.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-140642

(P2000-140642A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J 27/185	Z A B	B 0 1 J 27/185	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 D 53/36	C 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-320646

(22) 出願日 平成10年11月11日 (1998.11.11)

(71) 出願人 000003809

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 寺尾 直洋

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 遷移金属リン酸化合物を担体とした触媒において、 $\text{SO}_2$  の酸化抑制と  $\text{HC}$  の酸化促進とを両立させる。

【解決手段】 ジルコニウムのリン酸塩とチタンのリン酸塩を主成分とする複合担体と、複合担体に担持された貴金属と、から構成した。ジルコニウムのリン酸塩により  $\text{SO}_2$  の酸化が抑制され、チタンのリン酸塩により  $\text{HC}$  の酸化が促進されるため、両リン酸塩を用いることにより  $\text{SO}_2$  の酸化抑制と  $\text{HC}$  の酸化促進とを両立することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属リン酸塩の2種以上を主成分とする複合担体と、該複合担体に担持された貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 ジルコニウムのリン酸塩及びチタンのリン酸塩を主成分とする複合担体と、該複合担体に担持された貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記複合担体のジルコニウム及びチタンの比率は、モル比で  $0.1 \leq Ti / (Ti + Zr) \leq 0.9$  の範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 化学式  $xMO_n \cdot yP_2O_5$  (ここでMは遷移金属元素、nはMの価数によって決まる値、 $0 < x/y \leq 3$ ) で表される複数種の遷移金属の結晶質リン酸塩化合物からなる担体に貴金属を担持してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記担体は複数の遷移金属リン酸化合物が複合化した複合担体であることを特徴とする請求項4に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記Mはジルコニウムとチタンであることを特徴とする請求項4に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 前記複合担体のジルコニウム及びチタンの比率は、モル比で  $0.1 \leq Ti / (Ti + Zr) \leq 0.9$  の範囲にあることを特徴とする請求項6に記載の排ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガスなどを浄化するのに適した排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは遷移金属元素の結晶質リン酸化合物を担体とした排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車や工場などから排出される排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び窒素酸化物( $NO_x$ )などの環境に及ぼす悪影響が問題となり、これらの有害物質を浄化するために各種の排ガス浄化用触媒が用いられている。

【0003】例えばアルミナなどの担体にPtを始めとする貴金属を担持した三元触媒、アルミナなどの担体にアルカリ土類金属などの $NO_x$ 吸蔵材と貴金属を担持した $NO_x$ 吸蔵還元触媒、ゼオライトなどのHC吸着材に貴金属を担持した酸化触媒などがあり、日進月歩の開発が進められている。またディーゼルエンジンからの排ガス中には、燃料中の硫黄成分に起因する $SO_2$ が含まれている。この $SO_2$ はそのまま排出されれば問題は生じないものの、ディーゼル排ガスなど酸素過剰の排ガスでは排ガス浄化用触媒と接触することにより $SO_2$ の酸化が生じ、サルフェートとなって排出されてしまうと、パティキュレート排出量が増加してしまう。したがってS

$SO_2$ の酸化はできるだけ抑制することが望ましい。

【0004】そこで特開平7-313882号公報には、触媒成分として結晶水あるいは分子中に水素を含むリン酸ジルコニウムを担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。この触媒によれば、ディーゼルエンジンからの排ガス中の $SO_2$ からサルフェートが生成されるのを抑制することができ、かつHC及びSOF(Soluble Organic Fraction)の酸化浄化もある程度できる。

【0005】また、例えば特開平6-55075号公報には、結晶水あるいは分子中に水素を含むリン酸塩に貴金属を担持した排ガス浄化用触媒が開示されている。この触媒は、高温耐久後も低温での触媒活性が高いので、使用温度範囲が広いという特徴を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが触媒成分としてリン酸ジルコニウムを用いた触媒では、 $SO_2$ の酸化が抑制されると同時にHCの酸化も抑制されるため、HCの浄化能力が低いという欠点があることが明らかとなった。また近年のエンジン技術の進歩、及び高速走行の増加などにより、排ガス温度は以前に比べて上昇している。そのため結晶水や水素を含むリン酸塩を担体とした触媒では、実使用時の熱により結晶水などが放出されることにより担体が分解して、耐久性が低下するという不具合がある。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、遷移金属リン酸化合物を担体とした触媒において $SO_2$ の酸化抑制とHCの酸化促進とを両立し、さらには耐熱性を向上させることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、遷移金属リン酸塩の2種以上を主成分とする複合担体と、複合担体に担持された貴金属と、からなることにある。請求項2に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、ジルコニウムのリン酸塩及びチタンのリン酸塩を主成分とする複合担体と、複合担体に担持された貴金属と、からなることにある。

【0009】また請求項3に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項2に記載の排ガス浄化用触媒において、複合担体のジルコニウム及びチタンの比率は、モル比で  $0.1 \leq Ti / (Ti + Zr) \leq 0.9$  の範囲にあることにある。請求項4に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、化学式  $xMO_n \cdot yP_2O_5$  (ここでMは遷移金属元素、nはMの価数によって決まる値、 $0 < x/y \leq 3$ ) で表される複数種の遷移金属の結晶質リン酸塩化合物からなる担体に貴金属を担持してなることにある。

【0010】請求項5に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項4に記載の排ガス浄化用触媒において、担体は複数の遷移金属リン酸化合物が複合化した複合担体であることにある。請求項6に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項4に記載の排ガス浄化用触媒におい

て、Mはジルコニウムとチタンであることにある。

【0011】そして請求項7に記載の排ガス浄化用触媒の特徴は、請求項6に記載の排ガス浄化用触媒において、複合担体のジルコニウム及びチタンの比率は、モル比で $0.1 \leq \text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Zr}) \leq 0.9$ の範囲にあることにある。

【0012】

【発明の実施の形態】請求項1に記載の排ガス浄化用触媒では、遷移金属リン酸塩の2種以上を主成分とする複合担体を用いている。そのため $\text{SO}_2$ の酸化抑制とHCの酸化促進とが両立され、耐熱性も向上する。請求項1に記載の排ガス浄化用触媒を具体化する請求項2に記載の排ガス浄化用触媒では、担体はジルコニウムのリン酸塩及びチタンのリン酸塩を主成分とする複合担体を用いている。ジルコニウムのリン酸塩により $\text{SO}_2$ の酸化が抑制され、チタンのリン酸塩によりHCの酸化が促進されるため、両リン酸塩を用いることにより $\text{SO}_2$ の酸化抑制とHCの酸化促進とを両立することができる。

【0013】ジルコニウム及びチタンのリン酸塩としては、各種酸化数のリン酸塩を用いることができるが、ジルコニウム及びチタンの比率は、モル比で $0.1 \leq \text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Zr}) \leq 0.9$ の範囲にあることが望ましい。この比が0.1未満であるとHCの酸化能が低下し、0.9を超えると $\text{SO}_2$ の酸化が著しくなる。そして請求項4に記載の排ガス浄化用触媒では、化学式 $x\text{M}\text{O}_n \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ （ここでMは遷移金属元素、nはMの価数によって決まる値、 $0 < x/y \leq 3$ ）で表される複数種の遷移金属の結晶質リン酸塩化合物からなる担体を用いている。このようなリン酸塩化合物を用いることにより、結晶水や水素などの放出成分を含まないので、この触媒は高い耐熱性を示す。

【0014】さらに請求項5に記載したように、請求項4に記載の排ガス浄化用触媒において、担体は複数の遷移金属リン酸化合物が複合した複合担体とすることが好ましい。このような複合担体とすることにより、それぞれの遷移金属リン酸化合物の特性が発現し特有の浄化性能が発現される。例えば請求項6に記載したように、Mをジルコニウムとチタンから構成すれば、ジルコニウムのリン酸塩により $\text{SO}_2$ の酸化が抑制され、チタンのリン酸塩によりHCの酸化が促進されるため、 $\text{SO}_2$ の酸化抑制とHCの酸化促進とを両立することができる。そして結晶水や水素などの放出成分を含まないので、高い耐熱性を示し高温耐久後にも優れた浄化性能が発現される。

【0015】このように優れた特性を示す理由は明らかではないが、複合担体とすることにより、ジルコニウムとチタンとは互いに固溶したリン酸化合物状態にあると考えられる。そのため担持した貴金属の電子状態が変化し、他のリン酸塩では発現しない特性が発現したものと推定される。請求項6に記載の複合担体のジルコニ

ウム及びチタンの比率は、モル比で $0.1 \leq \text{Ti} / (\text{Ti} + \text{Zr}) \leq 0.9$ の範囲にあることが望ましい。この比が0.1未満であるとHCの酸化能が低下し、0.9を超えると $\text{SO}_2$ の酸化が著しくなる。

【0016】請求項3に記載の複合担体を形成するには、固相法、液相法、気相法のいずれも可能であるが、互いに固溶した複合リン酸化合物を形成する条件とする。例えば、水溶性無機塩の加水分解による共沈法で形成すれば、安価で比表面積の高い複合担体粉末を容易に形成することができる。なお、複合担体の大部分が複合化していれば、第1遷移金属元素又は第2遷移金属元素の単独リン酸化合物あるいは単独酸化物が混入していても触媒性能に及ぼす影響はほとんどない。

【0017】請求項2に記載のジルコニウムのリン酸塩としては、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などが例示され、チタンのリン酸塩としては $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $(\text{H}_3\text{O})\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などが例示される。

【0018】請求項1及び請求項4に記載の遷移金属としてはZr、Ti、V、Ni、Fe、Co、Mn、Cr、Nb、Ta、Moなどが例示され、その結晶質リン酸塩化合物としては、オルトリン酸塩、ピロリン酸塩、ポリリン酸塩、メタリン酸塩、ウルトラリン酸塩を用いることができる。複合担体又は複合化担体は、担体粉末を成形して形成されたベレット状、あるいは耐熱性材料から形成されたハニカム基材に担体粉末をコートして形成されたモノリス状などの形状として用いることができる。

【0019】この複合担体又は複合化担体に貴金属が担持されて本発明の排ガス浄化用触媒が製造される。この貴金属としては触媒活性を有するものであれば制限ないが、Pt、Pd及びRhから選ばれる少なくとも一種からなり、複合担体又は複合化担体に対して0.1~10重量%担持することが望ましい。0.1重量%より少ないと浄化性能が不足し、10重量%を超えて担持しても効果が飽和するとともにコストが上昇するため好ましくない。

【0020】本発明の排ガス浄化用触媒を製造するには、第1遷移金属元素の水溶性無機塩と、第2遷移金属元素の水溶性無機塩と、リン酸化合物を溶解した水溶液から共沈法により得られた沈殿を酸化雰囲気中で焼成して複合担体を形成し、次いで複合担体に貴金属を担持する方法が例示される。この製造方法において、第1遷移金属元素及び第2遷移金属元素としてはZr、Ti、V、Ni、Fe、Co、Mn、Cr、Nb、Ta、Moから選択される。そしてこの水溶性無機塩としては、水溶性であれば用いることができ、例えばオキシ硝

酸ジルコニウム、硫酸チタン、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩化チタンなどが例示される。

【0021】またリン酸化合物は水溶性のものであり、リン酸、リン酸塩などを用いることができる。例えばアルカリ金属のリン酸塩あるいはリン酸アンモニウムなどを用いれば、添加と同時に共沈させることができる。このようなリン酸塩としてはアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などを用いることができるが、複合化担体中に不純物として残留しないアンモニウム塩が望ましい。このアンモニウム塩としては、各種酸化数のリン酸塩あるいは縮合リン酸塩を用いることができる。

【0022】そして複合化担体に貴金属を担持するには、吸着担持法、含浸担持法、吸水担持法など従来と同様に担持することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) オキシ硝酸ジルコニウムと硫酸チタンとを、モル比で $Ti/(Ti+Zr)=0.1$ となるように混合し、蒸留水に溶解して混合水溶液を調製した。混合水溶液の濃度は $0.1$ モル/Lである。この混合水溶液 $200$ mlを室温で攪拌しながらリン酸二水素アンモニウム水溶液(濃度 $0.1$ モル/L) $500$ mlを滴下した。

【0024】その後室温で $1$ 時間熟成し、ろ過・洗浄を繰り返して沈殿を採取した。得られた沈殿を $120^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、大気中にて $400\sim900^{\circ}\text{C}$ で $5$ 時間焼成して複合化担体粉末を得た。得られた複合化担体粉末を蒸留水に分散し、所定濃度の白金アンミン錯体水溶液を所定量混合した後、 $150^{\circ}\text{C}$ で蒸発乾固してPtを担持した。Ptの担持量は $1$ 重量%である。得られた触媒粉末をプレス成形し、 $0.84\sim1.68$ mmサイズのペレット触媒とした。

【0025】(実施例2) オキシ硝酸ジルコニウムと硫酸チタンとを、モル比で $Ti/(Ti+Zr)=0.3$ となるように混合したこと以外は実施例1と同様にし、実施例2のペレット触媒を調製した。

(実施例3) オキシ硝酸ジルコニウムと硫酸チタンとを、モル比で $Ti/(Ti+Zr)=0.5$ となるよう\*

\*に混合したこと以外は実施例1と同様にし、実施例3のペレット触媒を調製した。

【0026】(実施例4) オキシ硝酸ジルコニウムと硫酸チタンとを、モル比で $Ti/(Ti+Zr)=0.7$ となるように混合したこと以外は実施例1と同様にし、実施例4のペレット触媒を調製した。

(実施例5) オキシ硝酸ジルコニウムと硫酸チタンとを、モル比で $Ti/(Ti+Zr)=0.9$ となるように混合したこと以外は実施例1と同様にし、実施例5のペレット触媒を調製した。

【0027】(比較例1) オキシ硝酸ジルコニウムを用いず硫酸チタンのみを用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例1のペレット触媒を調製した。

(比較例2) 硫酸チタンを用いずオキシ硝酸ジルコニウムのみを用いたこと以外は実施例1と同様にし、比較例2のペレット触媒を調製した。

【0028】(比較例3) 濃度 $0.1$ モル/Lのオキシ硝酸ジルコニウム水溶液 $200$ mlと、濃度 $0.1$ モル/Lのリン酸第二水素アンモニウム水溶液を混合し、混合水溶液を $150^{\circ}\text{C}$ 、 $2$ 気圧の条件で $5$ 時間熟成し、ろ過・洗浄を繰り返した沈殿を $120^{\circ}\text{C}$ で乾燥して、 $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ を得た。これに実施例1と同様にPtを担持し、比較例3のペレット触媒を調製した。

【0029】(比較例4) オキシ硝酸ジルコニウムを用いず硫酸チタンを用いたこと以外は比較例1と同様にし、 $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ を得た。これに実施例1と同様にPtを担持し、比較例4のペレット触媒を調製した。

(試験・評価) それぞれのペレット触媒を表1に示すモデルガス流中に配置し、 $500^{\circ}\text{C}$ で $20$ 分間保持した後、 $7.6^{\circ}\text{C}$ の降温速度で $120^{\circ}\text{C}$ まで降温し、その間におけるHC浄化率を測定した。そしてHC $50\%$ 浄化温度を求め、結果を表2に示す。また同時に、入ガス及び出ガス中の $SO_2$ 濃度差から $SO_2$ 転化率を求め、降温中における最大値を表2に示す。

【0030】

【表1】

NO(ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppm)	CO(ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O(X)
230	28	3000	170	10	6.5	10

【0031】

【表2】

	Ti/(Ti+Zr)	HC50%浄化 温度 (°C)	SO <sub>2</sub> 転化率 (%)
実施例 1	0.1	264	42
実施例 2	0.3	261	45
実施例 3	0.5	258	44
実施例 4	0.7	255	47
実施例 5	0.9	254	52
比較例 1	Zrなし	245	68
比較例 2	Tiなし	278	39
比較例 3	Tiなし	329	52
比較例 4	Zrなし	304	58

【0032】比較例1の触媒では、実施例1～5の触媒

に比べてSO<sub>2</sub> 転化率が大きく、SO<sub>2</sub> の酸化があまり抑制されていない。また比較例2の触媒では、実施例1～5の触媒に比べてHCの浄化能に劣っている。したがって実施例1～5の触媒は、SO<sub>2</sub> の酸化抑制とHCの酸化促進とが両立していることが明らかであり、ZrとTiの両方を含む複合担体を用いることが望ましいことが明らかである。

【0033】

【発明の効果】すなわち請求項1～3に記載の排ガス浄化用触媒によれば、SO<sub>2</sub> の酸化抑制とHCの酸化促進とを両立させることができ、高い浄化能を示す。また請求項4に記載の排ガス浄化用触媒によれば耐熱性が向上し、請求項5～7に記載の排ガス浄化用触媒によれば、耐熱性が向上するとともにSO<sub>2</sub> の酸化抑制とHCの酸化促進とを両立させることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 神取 利男  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 新庄 博文  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4D048 AA14 AB01 BA07X BA08X  
BA30X BA31Y BA32Y BA33Y  
BA44X BB01  
4G069 AA03 BB02A BB02B BB14A  
BB14B BC29A BC50A BC50B  
BC51A BC51B BC69A BC75B  
CA02 CA03 CA07 CA15 DA05  
EA02Y ED06 FC08